

WPI Acc No: 1998-407332/ 199835

Laminated material for tubular container production for storing tooth-paste, etc. - in which ethylene and alpha-olefin copolymer are polymerised in presence of metallocene catalyst to produce inner resin layer

Patent Assignee: DAINIPPON PRINTING CO LTD (NIPQ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10166530	A	19980623	JP 96344507	A	19961210	199835 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96344507 A 19961210

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10166530	A		10	B32B-027/32	

Abstract (Basic): JP 10166530 A

Laminated material for tubular container production for storing toothpaste, foodstuff, cosmetics and pharmaceuticals includes a surface resin layer, an interface layer and an inner resin layer which are laminated. The inner resin layer is made of ethylene and alpha -olefin copolymer polymerised using a metallocene catalyst.

ADVANTAGE - Temperature cracks and generation of low load stress cracking are prevented. The material has good preservative function and improved sealing property with improved stability of the seal. Transfer of malodour is prevented. A high degree of aroma retention property and quality maintenance are obtained.

Dwg.3/3

Derwent Class: A17; A92; B07; P73; Q32

International Patent Class (Main): B32B-027/32

International Patent Class (Additional): B32B-001/02; B32B-009/00;

B65D-035/02

?s pn=(jp 10202781 or jp 98202781) or an=98jp-202781

1 PN=JP 10202781

0 PN=JP 98202781

0 AN=98JP-202781

S2

1 PN=(JP 10202781 OR JP 98202781) OR AN=98JP-202781

?t 2/7

2/7/1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-166530

(43)公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/32

1 0 3

B 3 2 B 27/32

1 0 3

1/02

1/02

9/00

9/00

A

B 6 5 D 35/02

B 6 5 D 35/02

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平8-344507

(22)出願日

平成8年(1996)12月10日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 坂元 寿

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

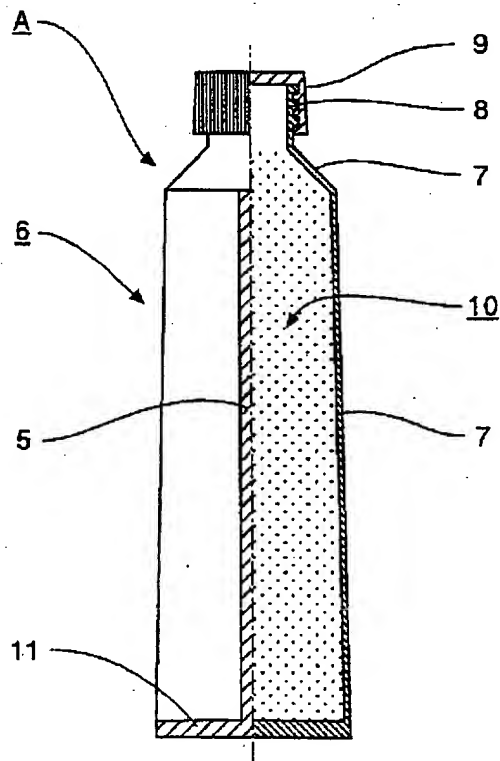
(74)代理人 弁理士 小西 淳美

(54)【発明の名称】 ラミネートチューブ容器形成用積層材、およびそれを使用したラミネートチューブ容器

(57)【要約】

【課題】 バリヤー性基材として、無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムを使用するも、その無機酸化物の蒸着膜に熱の作用によるクラック等の発生がなく、また、低加重ストレスクラックの発生もなく、バリヤー性基材として、その機能を充分に発揮し、内容物の保護機能、充填包装適性等に優れたラミネートチューブ容器を提供するものである。

【解決手段】 少なくとも、表面樹脂層、中間層、および内面樹脂層を順次に積層してなるラミネートチューブ容器形成用積層材において、内面樹脂層が、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層からなることを特徴とするラミネートチューブ容器形成用積層材、およびそれを使用したラミネートチューブ容器に関するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、表面樹脂層、中間層、および内面樹脂層を順次に積層してなるラミネートチューブ容器形成用積層材において、内面樹脂層が、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層からなることを特徴とするラミネートチューブ容器形成用積層材。

【請求項 2】 中間層が、少なくとも無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムを含むことからなることを特徴とする上記の請求項 1 に記載するラミネートチューブ容器形成用積層材。

【請求項 3】 無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜面に、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層を積層したことからなることを特徴とする上記の請求項 1 または 2 に記載するラミネートチューブ容器形成用積層材。

【請求項 4】 メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体が、密度 $0.890 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることを特徴とする上記の請求項 1、2 または 3 に記載するラミネートチューブ容器形成用積層材。

【請求項 5】 少なくとも、表面樹脂層、中間層、および内面樹脂層を順次に積層してなるラミネートチューブ容器形成用積層材において、内面樹脂層が、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層からなるラミネートチューブ容器形成用積層材を使用し、該積層材の両端部の最外層と最内層の面を重ね合わせてその対向面をヒートシールした筒状胴部からなり、更に、該筒状胴部の一方の開口部に、肩部、口部からなる頭部を設けてなることを特徴とするラミネートチューブ容器。

【請求項 6】 中間層が、少なくとも無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムを含むことからなることを特徴とする上記の請求項 5 に記載するラミネートチューブ容器。

【請求項 7】 無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜面に、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層を積層したことからなることを特徴とする上記の請求項 5 または 6 に記載するラミネートチューブ容器。

【請求項 8】 メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体が、密度 $0.890 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることを特徴とする上記の請求項 5、6 または 7 に記載するラミネートチューブ容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ラミネートチューブ容器形成用積層材、およびそれを使用したラミネート

チューブ容器に関し、更に詳しくは、例えば、練り歯磨き、食品、化粧品、医薬品、その他等の内容物の充填包装に適するラミネートチューブ容器形成用積層材、およびそれを使用した押し出しラミネートチューブ容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ラミネートチューブ容器は、通常、少なくとも、表面樹脂層、中間層、および内面樹脂層を順次に積層してなる積層材を使用し、該積層材の両端部の表面樹脂層と内面樹脂層の面を重ね合わせてその対向面をヒートシールして筒状胴部を製造し、更に、該筒状胴部の一方の開口部に口部、肩部を形成し、これにキャップを螺合させ、他方、上記の筒状胴部の他方の開口部から内容物を充填し、しかる後該開口部を密閉シールして底部シール部を形成して包装製品を製造している。而して、上記のようなラミネートチューブ容器において、中間層を構成する材料として、アルミニウム箔、あるいは無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルム等のバリアー性基材が使用されている。具体的には、例えば、
・ ・ ・ 無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜面／接着剤層／熱緩衝層／熱接着性樹脂層（押し出しコーティング層）の順で積層した積層材を使用して製造したラミネートチューブ容器が提案されている（実開平 4-54842 号公報）。このものは、積層材の製造時に、それを構成する材料の熱収縮により、無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜に、クラックを発生することを防止すべく、該無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜面に熱緩衝層を積層することにより、熱接着性樹脂層を形成する際の押し出しコーティング時の熱を遮断し、無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜に熱収縮によるクラックの発生を防止することができるというものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のラミネートチューブ容器において、無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜に熱収縮によるクラックの発生をある程度防止することができるが、ラミネートチューブ容器を構成する筒状胴部を製造する際の積層材の両端部の表面樹脂層と内面樹脂層の面を重ね合わせてその対向面をヒートシールする時の熱、あるいは、筒状胴部の他方の開口部から内容物を充填後該開口部を密閉シールする時の熱等により、無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜に熱収縮によるクラックを発生し、バリアー性が著しく低下するという問題点がある。また、上記のようなラミネートチューブ容器においては、スタンディングチューブ等のように直接店頭に陳列される場合、包装製品の搬送時に積み重ねにより、いわゆる、低加重ストレスクラックが発生し、陳列時に、底部シール部から内容物が徐

に漏れ出すという問題点もある。そこで本発明は、バリアー性基材として、無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムを使用するも、その無機酸化物の蒸着膜に熱的作用によるクラック等の発生がなく、また、低加重ストレスクラックの発生もなく、バリアー性基材として、その機能を十分に発揮し、内容物の保護機能、充填包装適性等に優れたラミネートチューブ容器を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような問題点を解決すべく鋭意研究した結果、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体が低温ヒートシール性を有することに着目し、これをラミネートチューブ容器を構成する内面樹脂層を構成する材料として使用し、更に、これと無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムとを併用してラミネートチューブ容器形成用積層材を製造し、更に、該ラミネートチューブ容器形成用積層材から筒状胴部を製造し、更に、該筒状胴部を使用してラミネートチューブ容器を製造し、而して、これに練り歯磨き等の内容物を充填包装したところ、シールの安定性に優れ、積層材の製造時の熱、容器の製造時の熱等により無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜にクラックの発生等を防止することができ、更に、内容物への異臭の移行等も防止することができ、また、低加重ストレスクラックに対しても十分な耐性を有し、内容物の漏洩等も認められず、またデラミ等の現象もなく、内容物の保香性、保存性等に極めて優れているラミネートチューブ容器を製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、少なくとも、表面樹脂層、中間層、および内面樹脂層を順次に積層してなるラミネートチューブ容器形成用積層材において、内面樹脂層が、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層からなることを特徴とするラミネートチューブ容器形成用積層材、およびそれを使用したラミネートチューブ容器に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】上記の本発明について以下に更に詳しく説明する。まず、本発明にかかるラミネートチューブ容器形成用積層材の構成について図面を用いて説明すると、図1および図2は、本発明にかかるラミネートチューブ容器形成用積層材の層構成の一例を示す概略的断面図である。本発明にかかるラミネートチューブ容器形成用積層材としては、図1に示すように、外側から、少なくとも、表面樹脂層1、中間層2、および内面樹脂層3を順次に積層したラミネートチューブ容器形成用積層材4において、内面樹脂層3として、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層3aを順次に積層した構成からなるラミネート

チューブ容器形成用積層材4aを使用することができる。更に詳述すると、本発明にかかるラミネートチューブ容器形成用積層材としては、図2に示すように、外側から、少なくとも、表面樹脂層1、中間層2、および内面樹脂層3を順次に積層したラミネートチューブ容器形成用積層材4において、中間層2を構成する一つの層として、無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルム2aを使用し、更に、内面樹脂層3として、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層3aを使用し、而して、外側から、少なくとも、表面樹脂層1、中間層2、上記の無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルム2a、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層3aを順次に積層した構成からなるラミネートチューブ容器形成用積層材4aを使用することができる。

【0007】本発明において、ラミネートチューブ容器形成用積層材としては、上記のような構成からなるラミネートチューブ容器形成用積層材に限定されるものではなく、種々の形態の積層材を使用することができる。図示しないが、本発明にかかるラミネートチューブ容器形成用積層材としては、例えば、上記の図2に示すラミネートチューブ容器形成用積層材4aにおいては、無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルム2aとメタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層3aとは、該無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルム2aの無機酸化物の蒸着膜面に、該メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層3aを積層した構成からなるラミネートチューブ容器形成用積層材4aを使用することが望ましい。

【0008】次に、本発明において、上記のようなラミネートチューブ容器形成用積層材を使用して、本発明にかかるラミネートチューブ容器を製造する一例を挙げれば、図3は、上記の図1に示すラミネートチューブ容器形成用積層材4aを使用して製造した本発明にかかるラミネートチューブ容器の構成を示す概略的半断面図である。図3に示すように、まず、上記のラミネートチューブ容器形成用積層材4aを丸めて、その端縁を重ね合わせ、その重合端部を溶着して溶着部5を形成して筒状胴部6を製造し、該筒状胴部6をラミネートチューブ容器を構成する筒状胴部とするものである。次いで、本発明においては、上記の筒状胴部6の一方の開口部の上部に、ラミネートチューブ容器を構成する肩部7、口部8等の頭部を常法に従って形成し、更に該口部8に密閉するキャップ9を取り付けて、本発明にかかるラミネートチューブ容器Aを製造するものである。而して、上記で製造したラミネートチューブ容器Aは、筒状胴部6の他方の開口部の下端部より、例えば、練り歯磨き等の内容物10を適量分だけ充填包装し、しかる後該開口部を溶着して底溶着部11を形成して、内容物10を充填包装

したチューブ包装体を製造することができる。上記に挙げた例は、本発明のラミネートチューブ容器形成用積層材およびそれを使用したラミネートチューブ容器の一例を例示したにしか過ぎないものであり、これによって本発明は限定されるものではない。

【0009】次に、本発明において、上記のような積層材、ラミネートチューブ容器等を構成する材料について説明する。まず、本発明において、表面樹脂層を構成する材料としては、前述のように、積層材を丸めてその重合端部を溶着して筒状胴部を製造することから、内面樹脂層を構成するメタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層と、加熱により溶融して相互に融着することができるヒートシール性を有する樹脂のフィルムないしシートを使用することが好ましい。具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、エチレン-アクリル酸共重合体またはエチレン-メタクリル酸共重合体等のエチレン-不飽和カルボン酸共重合体を酸変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。而して、上記のフィルムないしシートは、その樹脂を含む組成物によるコーティング膜の状態で使用することができる。その膜もしくはフィルムないしシートの厚さとしては、 $30\mu\text{m}$ ないし $200\mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $50\mu\text{m}$ ないし $150\mu\text{m}$ 位が望ましい。

【0010】次に、本発明において、中間層を構成する材料としては、例えば、ラミネートチューブ容器を構成する基本素材としての、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、特に、強度を有して強靱であり、かつ耐熱性を有する樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。具体的には、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、フッ素系樹脂、その他等の強靱な樹脂のフィルムないしシート、その他等を使用することができる。而して、上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、未延伸フィルム、あるいは一軸方向または二軸方向に延伸した延伸フィルム等のいずれのものでも使用することができる。そのフィルムの厚さとしては、 $5\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $10\mu\text{m}$ ないし $50\mu\text{m}$ 位が望ましい。なお、本発明において、上記のような基材フィルムには、例えば、文字、図

形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷等が施されていてもよい。

【0011】次にまた、本発明において、上記の中間層を構成する材料としては、例えば、紙層を構成する各種の紙基材を使用することができ、具体的には、本発明において、紙基材としては、賦型性、耐屈曲性、剛性等を持たせるものであり、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材、その他等を使用することができる。上記において、紙層を構成する紙基材としては、坪量約 $80\sim 600\text{g}/\text{m}^2$ 位のもの、好ましくは、坪量約 $100\sim 450\text{g}/\text{m}^2$ 位のものを使用することが望ましい。勿論、本発明においては、紙層を構成する紙基材と、上記に挙げた基材フィルムとしての各種の樹脂のフィルムないしシート等を併用して使用することができる。

【0012】次にまた、本発明においては、中間層を構成する材料としては、例えば、バリアー性を有する基材等を使用することもでき、而して、かかるバリアー性を有する基材としては、太陽光等の光を遮光する性質、あるいは水蒸気、水、ガス等を透過しない性質等を有する材料を使用することができ、これは、単体の基材でもよく、あるいは二種以上の基材を組み合わせる複合基材等であってもよい。具体的には、例えば、遮光性とバリアー性を有するアルミニウム箔またはその蒸着膜を有する樹脂のフィルム、バリアー性を有する酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルム、水蒸気、水等のバリアー性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、ガスバリアー性を有するポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤を、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を使用することができる。これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせ使用することができる。上記のフィルムないしシートの厚さとしては、任意であるが、通常、 $5\mu\text{m}$ ないし $300\mu\text{m}$ 位、更には、 $10\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ 位が望ましい。更に、上記において、アルミニウム箔としては、 $5\mu\text{m}$ ないし $30\mu\text{m}$ 位の厚さのもの、また、アルミニウムまたは無機酸化物の蒸着膜としては、厚さ 100\AA ないし 2000\AA 位のものを使用することができる。また、上記の蒸着膜を支持する樹脂のフィルムとしては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィル

ム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物フィルム、その他等を使用することができる。

【0013】更に、上記において、上記の無機酸化物の蒸着膜層を構成する無機酸化物としては、例えば、ケイ素酸化物(SiO_x)、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム等を使用することができる。更に、本発明においては、無機酸化物としては、一酸化ケイ素と二酸化ケイ素との混合物、あるいはケイ素酸化物と酸化アルミニウムとの混合物であってもよい。而して、本発明において、無機酸化物の薄膜層を形成する方法としては、イオンビーム法、電子ビーム法等の真空蒸着法、スパッタリング法等によって蒸着膜を構成することによって形成することができる。上記において、無機酸化物の薄膜層の厚さとしては、十分なバリアー性を得るために、通常、10nm~200nm位であることが好ましく、特に、本発明においては、20~150nm位が望ましい。上記において、無機酸化物の薄膜層の厚さが、150nmを超えると、特に、200nmを超えると、無機酸化物の薄膜層にクラック等が入りやすくなり、そによりバリアー性が低下するという危険性があると共に、材料コストが高くなるという問題点であるので好ましくはない。

【0014】次にまた、本発明において、内面樹脂層を構成するメタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体について説明すると、かかるメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体としては、例えば、二塩化ジルコニウムとメチルアルモキサンとの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキサンとの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体を使用することができる。メタロセン触媒は、現行の触媒が、活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである。具体的には、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エボリュウ」、米国、エクソン・ケミカル(Exxon Chemical)社製の商品名「エクザクト(Exact)」、米国、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)社製の商品名「アフィニティー(Affinity)」、商品名「エンゲージ(Engage)」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体を使用することができる。而して、本発明において、上記のようなメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の樹脂層としては、そのフィルムないしシート、あるいはその共重合体を含む組成物によるコーティング膜等の状態で使用することができ、それによって、最内層または最外層、もしくはその両者の層を構成するヒートシール性を有する樹脂のフ

ィルムないしシートとして機能するものである。その膜もしくはフィルムないしシートの厚さとしては、5 μm ないし300 μm 位、好ましくは、10 μm ないし100 μm 位が望ましい。特に、本発明において、ヒートシール性を有するフィルムとしては、50 μm ないし90 μm 位が最も望ましいものである。

【0015】上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体について更に詳述すると、具体的には、例えば、メタロセン系遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物との組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒(いわゆるカミンスキー触媒を含む)を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体を使用することができる。なお、上記のメタロセン触媒は、無機物に担持されて使用されることもある。

【0016】上記において、メタロセン系遷移金属化合物としては、例えば、IVB族から選ばれる遷移金属、具体的には、チタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)に、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオニル基またと置換フルオニル基が1ないし2個結合しているか、あるいは、これらのうちの二つの基が共有結合で架橋したものが結合しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アセチルアセトナート基、カルボニル基、窒素分子、酸素分子、ルイス塩基、ケイ素原子を含む置換基、不飽和炭化水素等の配位子を有するものを使用することができる。

【0017】また、上記において、有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、または鎖状あるいは環状アルミノキサン等を使用することができる。ここで、アルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等を使用することができる。また、鎖状あるいは環状アルミノキサンとしては、例えば、アルキルアルミニウムと水を接触させて生成することができる。例えば、重合時に、アルキルアルミニウムを加えておき、後に水を添加するか、あるいは、錯塩の結晶水または有機・無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムとを反応させることで生成することができる。

【0018】次にまた、上記において、メタロセン触媒を担持させる無機物としては、例えば、シリカゲル、ゼオライト、珪素土等を使用することができる。

【0019】次に、上記において、重合方法としては、

例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等の各種の重合方法で行なうことができる。また、上記の重合は、バッチ式あるいは連続式等のいずれの方法でもよい。上記において、重合条件としては、重合温度、 $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、重合時間、5分～10時間、反応圧力、常圧～ $300\text{Kg}/\text{cm}^2$ 位である。

【0020】更に、本発明において、エチレンと共重合されるモノマーである α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセン等を使用することができる。上記の α -オレフィンは、単独で使用してもよく、また、2以上を組み合わせて使用することもできる。また、上記の α -オレフィンの混合比率は、例えば、1～50重量%、望ましくは、10～30重量%とすることが好ましい。

【0021】而して、本発明において、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体の物性は、例えば、分子量、 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、密度、 $0.890 \sim 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 、メルト

ある。なお、本発明においては、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体には、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤（脂肪酸アミド等）、難燃化剤、無機ないし有機充填剤、染料、顔料等を任意に添加して使用することができる。

【0022】ところで、通常、包装用容器は、物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、包装用容器を構成する積層材には、厳しい包装適性が要求され、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このために、本発明においては、上記のような材料の他に、上記のような諸条件を充足するその他の材料を任意に使用することができ、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS系樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS系樹脂）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、

フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。その他、例えば、セロハン等のフィルム、合成紙等も使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 μm から $300\mu\text{m}$ 位の範囲から選択して使用することができる。更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

【0023】次に、上記の本発明において、上記のような材料を使用して、本発明にかかるラミネートチューブ容器形成用積層材を製造する方法について説明すると、かかる方法としては、通常の包装材料をラミネートする方法、例えば、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ共押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、その他

記のラミネートを行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、イソシアネート系（ウレタン系）、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系、その他等のラミネート用接着剤等の公知のアンカーコート剤、接着剤等を使用することができる。

【0024】ところで、上記のような積層材の製造法において、押し出しラミネートする際の接着性樹脂層を構成する押し出し樹脂としては、例えば、ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブテン、ポエイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-メタクリル酸共重合体、あるいはエチレン-アクリル酸共重合体等のエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体、あるいはそれらを変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、その他等を使用することができる。また、本発明において、ドライラミネートする際の接着剤層を構成する接着剤としては、具体的には、ドライラミネート等において使用される2液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエステルウレタン系接着剤、ポリエーテルウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤、その他等を使用することができる。

【0025】次に、本発明においては、本発明にかかる

ラミネートチューブ容器を製造するに際し、例えば、筒状胴部を製造する際のヒートシールする方法としては、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール、火炎シール等の公知の方法で行うことができる。

【0026】次に本発明においては、上記で製造したラミネートチューブ容器形成用積層材を使用し、まず、それを丸めてその重合端部を溶着して押し出しラミネートチューブを構成する筒状胴部を製造し、次にその上方に、例えば、高密度ポリエチレン等を射出成形、その他の成形法で成形溶着して肩部および口部等の頭部を形成し、しかる後その口部にキャップを取り付けて、本発明にかかる押し出しラミネートチューブ容器を製造する。而して、本発明においては、上記で製造した押し出しラミネートチューブ容器の下端部の開口部から充填包装する内容物を充填し、次いでその開口部をヒートシールして底溶着部を形成して、チューブ包装体を製造することができる。上記において、充填包装する内容物としては、例えば、練り歯磨き、化粧品、糊、練りがらし、練りわさび、クリーム、絵の具、軟膏、医薬品、その他等を挙げることができる。上記において、ラミネートチューブ容器の肩部、頭部等を構成する材料として、上記のような高密度ポリエチレンの他に、更に、前述のメタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体等を使用することもできる。

【0027】

【実施例】次に本発明について実施例を挙げて更に具体的に本発明を説明する。

実施例1

厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（密度、1.40g/cm³）の片面に、PVD法で酸化ケイ素を高周波誘導加熱して蒸着処理して、該酸化ケイ素の蒸着膜を形成し、次に該蒸着膜面に、2液硬化型のウレタン系接着剤（コート量、4g/（乾燥重量）/m²）を介して、メタロセン系触媒（カミンスキー触媒、二塩化ジルコノセンとメチルアルモキセン（モル比、1/500）を組み合わせた触媒）を重合反応容器に注入して重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体（比重、0.918g/cm³、メルトフローレート（MFR）、3.5g/10分）を厚さ80 μ mに溶融押し出しして製膜したフィルムを貼り合わせた。次に、上記の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのもう一方の面に、厚さ100 μ mの、乳白顔料7重量%添加してなる線状低密度ポリエチレンフィルムを、溶融押し出した厚さ30 μ mの高圧法低密度ポリエチレン（密度、0.918g/cm³）を介して押し出しラミネートした。更に、上記の乳白顔料7重量%添加してなる線状低密度ポリエチレンフィルムの面に、裏刷り印刷層を有する厚さ120 μ mの低密度ポリエチレンフィルム（密度、0.920g/cm³）を、溶融押し出しし

た厚さ35 μ mの低密度ポリエチレンを介して押し出しラミネーション法で積層して、外面から内面に向かって、下記の層構成からなるラミネートチューブ容器形成用積層材を製造した。厚さ120 μ mの低密度ポリエチレンフィルム/印刷層/厚さ35 μ mの低密度ポリエチレン層/厚さ100 μ mの乳白顔料7重量%添加してなる線状低密度ポリエチレンフィルム/厚さ30 μ mの高圧法低密度ポリエチレン層/酸化ケイ素の蒸着膜を形成した厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム/接着剤層/メタロセン系触媒を使用して重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体の厚さ80 μ mに製膜したフィルム

【0028】実施例2

厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（密度、1.40g/cm³）の片面に、PVD法で酸化アルミニウムを高周波誘導加熱して蒸着処理して、該酸化アルミニウムの蒸着膜を形成し、次に該蒸着膜面に、2液硬化型のウレタン系接着剤（コート量、4g/（乾燥重量）/m²）を介して、メタロセン系触媒（カミンスキー触媒、二塩化ジルコノセンとメチルアルモキセン（モル比、1/500）を組み合わせた触媒）を重合反応容器に注入して重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体（比重、0.922g/cm³、メルトフローレート（MFR）、3.5g/10分）を厚さ80 μ mに溶融押し出しして製膜したフィルムを貼り合わせた。以下、上記の実施例1に記載した方法と同様に行なって、下記の層構成からなるラミネートチューブ容器形成用積層材を製造した。厚さ120 μ mの低密度ポリエチレンフィルム/印刷層/厚さ35 μ mの低密度ポリエチレン層/厚さ100 μ mの乳白顔料7重量%添加してなる線状低密度ポリエチレンフィルム/厚さ30 μ mの高圧法低密度ポリエチレン層/酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム/接着剤層/メタロセン系触媒を使用して重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体の厚さ80 μ mに製膜したフィルム

【0029】実施例3

厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（密度、1.38g/cm³）の片面に、PVD法で酸化ケイ素を高周波誘導加熱して蒸着処理して、該酸化ケイ素の蒸着膜を形成し、次に該蒸着膜面に、メタロセン系触媒（カミンスキー触媒、二塩化ジルコノセンとメチルアルモキセン（モル比、1/500）を組み合わせた触媒）を重合反応容器に注入して重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体（比重、0.904g/cm³、メルトフローレート（MFR）、3.5g/10分）を厚さ50 μ mに溶融押し出しして製膜したフィルムをコロナ処理し、そのコロナ処理面を対向させて、ウレタン系アンカーコート剤を用いて、溶融押し出した厚さ40 μ mのエチレン-メタクリル酸共重合体樹脂層

で貼り合わせた。次に、上記の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのもう一方の面に、厚さ100 μ mの、乳白顔料7重量%添加してなる線状低密度ポリエチレンフィルムを、溶融押し出した厚さ30 μ mの高圧法低密度ポリエチレン（密度、0.922g/cm³）を介して押し出しラミネートした。更に、上記の乳白顔料7重量%添加してなる線状低密度ポリエチレンフィルムの面に、裏刷り印刷層を有する厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを、溶融押し出した厚さ30 μ mの低密度ポリエチレンを介して押し出しラミネーション法で積層して、更に、厚さ60 μ mの中密度ポリエチレンフィルムを、溶融押し出した厚さ30 μ mの低密度ポリエチレンを介して、押し出しラミネートして、外面から内面に向かって、下記の層構成からなるラミネートチューブ容器形成用積層材を製造した。厚さ60 μ mの中密度ポリエチレンフィルム／厚さ30 μ mの低密度ポリエチレン層／厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／印刷層／厚さ30 μ mの低密度ポリエチレン層／厚さ100 μ mの乳白顔料7重量%添加してなる線状低密度ポリエチレンフィルム／厚さ30 μ mの高圧法低密度ポリエチレン層／酸化ケイ素の蒸着膜を形成した厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／アンカーコート層／厚さ40 μ mのエチレン-メタクリル酸共重合体樹脂層／メタロセン系触媒を使用して重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体の厚さ50 μ mに製膜したフィルム

【0030】比較例

上記の実施例1における、メタロセン系触媒（カミンスキー触媒、二塩化ジルコノセンとメチルアルモキセン（モル比、1/500）を組み合わせた触媒）を重合反応容器に注入して重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体（比重、0.918g/cm³、メルトフローレート（MFR）、3.5g/10分）を厚さ80 μ mに溶融押し出して製膜したフィルムの代わりに、インフレーション法により製膜した厚さ80 μ mの高圧法低密度ポリエチレンフィルム（密度、0.922g/cm³）を使用し、それ以外は、上記の実施例1と同様にして、外面から内面に向かって、下記の層構成からなるラミネートチューブ容器形成用積層材を製造した。厚さ120 μ mの低密度ポリエチレンフィルム／印刷層／厚さ35

μ mの低密度ポリエチレン層／厚さ100 μ mの乳白顔料7重量%添加してなる線状低密度ポリエチレンフィルム／厚さ30 μ mの高圧法低密度ポリエチレン層／酸化ケイ素の蒸着膜を形成した厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／接着剤層／厚さ80 μ mの高圧法低密度ポリエチレンフィルム

【0031】実験例

上記で製造した実施例1～3および比較例の各ラミネートチューブ容器形成用積層材を使用し、まず、該積層材を打ち抜き加工してブランク板を製造し、背貼り部を、実施例1～3のものは、180℃、3秒間、3Kg/cm²の熱溶着条件で、また、比較例のものは、225℃、3秒間、3Kg/cm²の熱溶着条件で、直径35mm、高さ150mmのチューブ容器の胴部となる円筒体を製造した。なお、上記の胴部のシール強度は、何れも2.5～3.0Kg/15mmであった。次いで、上記で製造した円筒体をチューブ容器形成用のマンドレルに装着し、次に該円筒体の一方の端部に、常法により円錐台形状の肩部とそれに連続する細首の口頸部からなる頭部を、乳白顔料を1.5重量%添加した高密度ポリエチレンを使用し、樹脂温度245℃で圧縮成形法で成形した。次に、上記の頭部を有する円筒体の口頸部に、キャップを螺旋し、次いで該円筒体をマンドレルからはずし、しかる後該円筒体の他方の開口部から、市販の歯磨き粉135gを充填し、次いで、該円筒体の開口部を、実施例1～3のものは、195℃、3秒間、2.5Kg/cm²の熱溶着条件で、また、比較例のものは、230℃、3秒間、2.5Kg/cm²の熱溶着条件で封緘した。シール強度は、いずれも、2.5～3.0Kg/15mmであった。次に、上記で製造した各チューブ包装体を、40℃（dry）の恒温室に30日間保存し、重量減少率を測定した。また、23℃（相対湿度40%RH）の条件で、上記で製造した各チューブ包装体に2Kgの低加重をかけ、チューブ包装体の底部ストレスクラックの状況を観察した。それらの結果を下記の表1および表2に示す。尚、表1は、歯磨き粉を充填したチューブ包装体の重量減少率を表し、表2は、歯磨き粉を充填したチューブ包装体の低圧加重ストレスクラック耐性を表す。

【0032】

【表1】

	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月
実施例1	0.12	0.28	0.34	0.55
実施例2	0.09	0.20	0.25	0.49
実施例3	0.11	0.21	0.29	0.52
比較例	0.62	1.05	1.57	3.12

条件は、40℃(dry)であり、単位は、%[(重量減少g/初期重量g)×100]であった。

【0033】

【表2】

	1日	3日	7日	14日	30日
実施例1	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
実施例2	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
実施例3	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
比較例	変化なし	クラック発生	漏れ発生	—	—

条件は、23℃(相対湿度40%RH)であった。

【0034】上記の結果より明らかなように、実施例1～3のものは、比較例のものと比較して、シール時に発生する蒸着クラックが発生しないため、重量減少率が著しく低かった。また、低加重ストレスクラック耐性においては、比較例のものが、比較的短時間にチューブ底部にストレスクラックの発生による内容物の漏れが観察されたが、実施例1～3のものは、全くストレスクラックによる内容物の漏れを確認されなかった。

【0035】

【発明の効果】本発明は、以上の説明で明らかなように、本発明は、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-α・オレフィン共重合体が低温ヒートシール性を有することに着目し、これをラミネートチューブ容器を構成する内面樹脂層を構成する材料として使用し、更に、これと無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムとを併用してラミネートチューブ容器形成用積層材を製造し、次に、該ラミネートチューブ容器形成用積層材から筒状胴部を製造し、該筒状胴部を使用してラミネートチューブ容器を製造し、而して、これに練り歯磨き等の内容物を充填包装して、シールの安定性に優れ、積層材の製造時の熱、容器の製造時の熱等により無機酸化物の蒸着膜を有する樹脂のフィルムの無機酸化物の蒸着膜にクラックの発生等を防止することができ、更に、内容物への異臭の移行等も防止することができ、また、低加重

ストレスクラックに対しても十分な耐性を有し、かつ、内容物の漏洩等も認められず、またデラミ等の現象もなく、内容物の保香性、保存性等に極めて優れているラミネートチューブ容器を製造し得ることができるというものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるラミネートチューブ容器形成用積層材の層構成の一例を示す概略的断面図である。

【図2】本発明にかかるラミネートチューブ容器形成用積層材の層構成の一例を示す概略的断面図である。

【図3】上記の図1に示すラミネートチューブ容器形成用積層材を使用して製造した本発明にかかるラミネートチューブ容器の構成を示す概略的半断面図である。

【符号の説明】

- 1 表面樹脂層
- 2 中間層
- 3 内面樹脂層
- 3a メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-α・オレフィン共重合体の樹脂層
- 4 ラミネートチューブ容器形成用積層材
- 4a ラミネートチューブ容器形成用積層材
- 5 溶着部
- 6 筒状胴部
- 7 肩部
- 8 口部

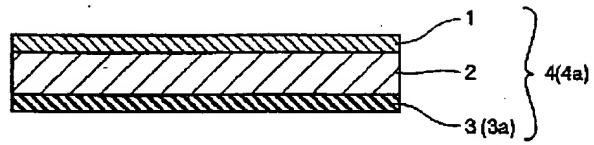
9 キャップ

10 内容物

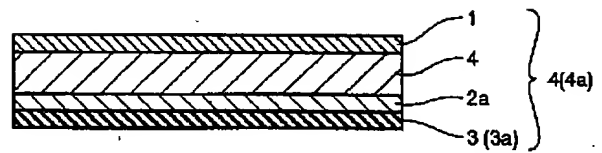
11 底溶着部

A ラミネートチューブ容器

【図1】



【図2】



【図3】

